

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 2/50, G03F 7/029		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/20718 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1992 (26.11.92)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP92/01064		
(22) Internationales Anmeldedatum:	14. Mai 1992 (14.05.92)		
(30) Prioritätsdaten: P 41 15 950.0	16. Mai 1991 (16.05.91)	DE	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-5600 Wuppertal 2 (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BASTIAN, Udo [DE/DE]; Backhausfeld 25, D-4030 Ratingen 1 (DE). SCHUBERT, Bernd [DE/DE]; Goerdelerstraße 1, D-5600 Wuppertal 11 (DE).			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(74) Anwalt: HRABAL, Ulrich; Türk Gille Hrabal, Brucknerstr. 20, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).			

(54) Title: LIQUID MIXTURES OF PHOTO-INITIATORS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE**(54) Bezeichnung:** FLÜSSIGE GEMISCHE VON PHOTOINITIATOREN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG**(57) Abstract**

Liquid mixtures of photo-initiators. Photo-initiators of the acylphosphane oxide type are only poorly soluble in radiation-curable compounds. The aim of the invention is to make soluble variants available. Acylphosphane oxide photo-initiators are therefore liquefied by the addition of one or more other photo-initiators which are solid or liquid at room temperature and optionally heating the mixture. Such photo-initiator mixtures can be used for photopolymerization purposes.

(57) Zusammenfassung

Flüssige Gemische von Photoinitiatoren. Photoinitiatoren vom Acylphosphanoxid-Typ sind in strahlenhärtbaren Massen schlecht löslich. Es sollen daher lösliche Modifikationen bereitgestellt werden. Photoinitiatoren vom Acylphosphanoxid-Typ werden durch Zusatz von einem oder mehreren bei Raumtemperatur festen oder flüssigen Photoinitiatoren und gegebenenfalls Erwärmen verflüssigt. Einsatz flüssiger Photoinitiatorgemische bei der Photopolymerisation.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

1

Flüssige Gemische von Photoinitiatoren, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

10 Die Erfindung betrifft flüssige Gemische aus zwei oder mehreren Photoinitiatoren, von denen mindestens einer ein bei Raumtemperatur in fester Form vorliegender Photoinitiator vom Acylphosphinoxidtyp ist.

Strahlenhärtbare Systeme werden für verschiedene Anwendungszwecke, beispielsweise als Vergußmassen oder Beschichtungsmittel eingesetzt. Es handelt sich um Systeme, die flüssige ungesättigte Monomere oder Oligomere enthalten, denen ein Photoinitiator zugesetzt wird und die dann durch energiereiche Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung, ausgehärtet werden können.

20 Es sind zahlreiche Photoinitiatoren zur Photopolymerisation von
strahlenhärtbaren Massen bekannt. Bei den meisten dieser Photoinitiatoren
handelt es sich um Feststoffe, um Stoffe, die bei Raumtemperatur in fester
Form vorliegen. Beim Einsatz in photopolymerisierbaren Massen müssen die
Photoinitiatoren in diesen Massen gelöst werden. Hier ergibt sich häufig
25 der Nachteil einer begrenzten Handhabung, da viele wirksame
Photoinitiatoren in den meisten Formulierungen schlecht löslich sind und
daher lange Zubereitungszeiten durch die schwierige Auflösung der
Photoinitiatoren erforderlich sind. Auch ist die Auflösung bei
pigmentierten und gefüllten Systemen häufig schlecht zu erkennen. Bei der
30 Herstellung von zu härtenden Systemen erfolgt häufig ein
Filtrationsvorgang vor der eigentlichen Verwendung. Hierzu ist es wichtig,
daß die Photoinitiatoren vollständig aufgelöst sind. Ist dies nämlich
nicht der Fall, so können Teile der Photoinitiatoren aus dem zu härtenden
System entfernt werden, so daß die erforderlichen Mengen nicht mehr
35 vorhanden sind. Insbesondere zeigen Acylphosphinoxide diese Nachteile.
Acylphosphinoxide werden als Photoinitiatoren beispielsweise in EP-A-
0 304 782 und in EP-A-0 413 657 beschrieben.

-2-

- 1 Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, Photoinitiatorsysteme auf Acylphosphinoxidbasis bereitzustellen, die eine rasche homogene Auflösung in zu härtenden flüssigen Massen ermöglichen und daher leicht, rasch und in wirtschaftlicher Weise verarbeitbar sind und
- 5 die vorstehend aufgezeigten Probleme nicht ergeben.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß feste Acylphosphonoxide im Gemisch mit weiteren festen oder flüssigen Photoinitiatoren leicht verflüssigt werden können und in

10 der verflüssigten Form ohne Schwierigkeiten in zu polymerisierende ungesättigte Massen homogen eingearbeitet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind daher flüssige Gemische aus zwei oder mehreren Photoinitiatoren, von denen mindestens einer ein bei

15 Raumtemperatur in fester Form vorliegendes Acylphosphinoxid ist, und die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch Erwärmen und/oder durch Zusatz eines bei Raumtemperatur flüssigen Photoinitiators verflüssigt wurden.

Erfindungsgemäß können beispielsweise zwei, drei oder mehrere bei

20 Raumtemperatur feste Photoinitiatoren, von denen mindestens einer ein Acylphosphonoxid ist, im Gemisch erwärmt und verflüssigt werden. Die verflüssigten Gemische können den zu polymerisierenden Massen unmittelbar zugesetzt werden und lösen sich darin sehr rasch. Es hat sich gezeigt, daß die durch Erwärmen verflüssigten Photoinitiatorgemische so stabil sind,

25 daß sie vor dem Zusatz zu den zu polymerisierenden Massen abgekühlt werden können. Häufig sind die abgekühlten verflüssigten Gemische über längere Zeiträume stabil und verbleiben im flüssigen Zustand.

Bei der Verwendung von zwei festen oder einem festen und einem flüssigen

30 Photoinitiator können die Mengenverhältnisse der beiden Photoinitiatoren im weiteren Bereich variieren. Bevorzugt liegen Mengen von 10 : 1 bis 1 : 10, bezogen auf das Gewicht vor, wobei besonders bevorzugte Gewichtsverhältnisse 3 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere 1 : 1 sind.

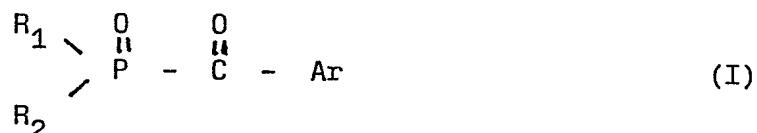
Mehrkomponentige Mischungen können in analogen Verhältnissen hergestellt

35 werden. Beispielsweise liegt ein bevorzugtes Mischungsverhältnis für drei Komponentenmischungen bei 1 : 1 : 1, bezogen auf das Gewicht.

1 Bei der Herstellung der flüssigen Photoinitiatorgemische der Erfindung
werden die Initiatoren in den gewünschten Anteilen in fester Form
miteinander vermischt und anschließend erwärmt. Die Erwärmung erfolgt
beispielsweise auf Temperaturen in der Größenordnung von 60 bis 80°C. Nach
5 der Verflüssigung durch Erwärmen wird die Mischung durch Rühren
homogenisiert. Sie bleibt dann auch bei der Abkühlung auf Raumtemperatur
ausreichend lange flüssig, um dem zu polymerisierenden System zugesetzt
werden zu können. Liegt in einem Gemisch ein Photoinitiator in bei
Raumtemperatur flüssiger Form vor, so können ein oder mehrere andere
10 Photoinitiatoren in diesem unter Rühren gelöst werden. Während des Rührens
oder anschließend kann erwärmt werden, beispielsweise ebenfalls auf
Temperaturen von 60 bis 80°C. Hierdurch wird der Mischvorgang deutlich
beschleunigt. Durch anschließendes Rühren kann eine homogene Mischung
hergestellt werden, die auch bei Raumtemperatur über längere Zeit flüssig
15 bleibt.

Für die erfindungsgemäßen flüssigen Photoinitiatorgemische können ein oder mehrere durch Erwärmen verflüssigbare Acylphosphinoxide mit einem oder mehreren beliebigen durch Erwärmen verflüssigbaren festen Photoinitiatoren eingesetzt werden.

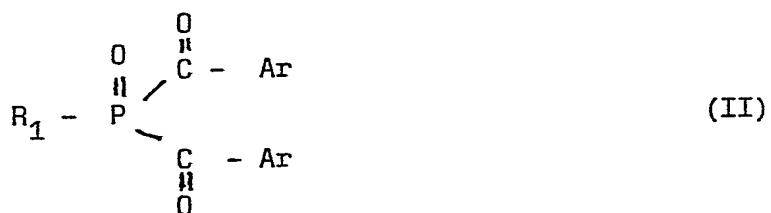
Als Acylphosphanoxid-Photoinitiatoren kommen sämtliche bekannten
derartigen Photoinitiatoren infrage. Acylphosphanoxide werden in der
Literatur häufig auch als Acylphosphinoxide bezeichnet. Eingesetzt werden
können Mono- und Diacylphosphanoxide, wobei auch zyklische Verbindungen
dieser Art infrage kommen, wie sie in der Literatur beschrieben werden.
Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Acylphosphanoxide werden in EP-
A-0 304 782 und in EP-A-0 413 657 beschrieben. Beispiele für
erfindungsgemäß einsetzbare Photoinitiatoren vom Acylphosphanoxid-Typ sind
im folgenden aufgeführt. Zu diesen Beispielen gehören die bekannten
Acylphosphanoxide, beispielsweise solche der Formel



oder solche der Formel

-4-

1

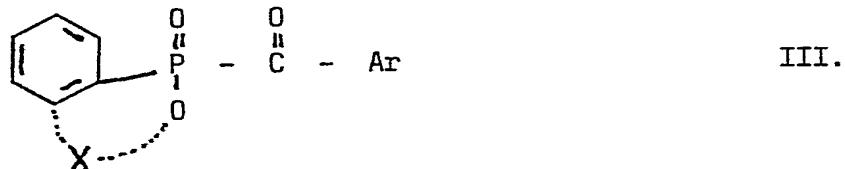


5

worin R_1 , R_2 und Ar , die gleich oder verschieden sein können, jeweils 10 einen aromatischen Rest darstellen, beispielsweise den Phenylrest, der jeweils einen oder mehrere Substituenten tragen kann, wie beispielsweise Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Phenoxy. Ein spezielles Beispiel für eine Verbindung der Formel I ist das Diphenyl-2,4,6-Trimethyl-Benzoyl-Phosphinoxid.

15 Beispiele für Photoinitiatoren vom Acylphosphonoxidtyp in cyclischer Form die erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind die in EP-A-0 304 782 beschriebenen Acylphosphorinoxide. Es handelt sich hierbei um Verbindungen der allgemeinen Formel

20



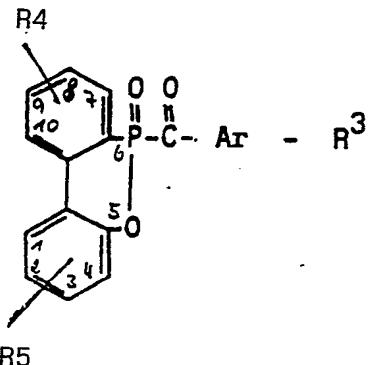
25

worin X eine zum Ringschluß befähigte Gruppe ist und an die 2,3,4,5- oder 30 6-Stellung des Phenylrests gebunden sein kann. Beispielsweise handelt es sich bei X um eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 2 Kohlenstoffatomen oder um eine Phenylengruppe, besonders bevorzugt eine α -Phenylengruppe. Die Gruppe X kann einen oder mehrere Substituenten tragen, beispielsweise Halogen, wie Chlor oder Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Auch die in der vorstehenden Formel III aufgeführte Phenylgruppe kann einen oder mehreren Substituenten aufweisen, wie Halogen, insbesondere Chlor und/oder Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Ar stellt einen Kohlenwasserstoffrest mit 35 6 bis 10 Kohlenstoffatomen dar, insbesondere den Phenylrest. Dieser Rest kann substituiert sein durch ein oder mehrere Substituenten, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor oder Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenoxy.

1

Besonders bevorzugte Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formel III sind die nachstehend angegebenen 6-Acyl-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide der allgemeinen Formel

5



IV.

10

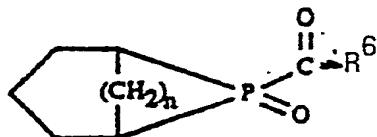
worin jeder der Reste R^3 , R^4 und R^5 ein- oder mehrfach enthalten sein kann und R^3 , R^4 und R^5 Halogen mit einer Ordnungszahl von 9 bis 35, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Ar einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten. Für die vorstehend eingegebenen Substituentenbedeutungen sind als Alkylgruppen Methyl und Ethyl und als Alkoxygruppen Methoxy besonders bevorzugt. In vielen Fällen enthalten die Verbindungen wenigstens ein Chloratom, zweckmäßig jedoch höchstens 2 Chloratome, von denen wiederum zweckmäßig mindestens eines R^3 darstellt. Zweckmäßig ist jeder Substituent R^4 und R^5 nur höchstens einmal vorhanden, insbesondere als R^5 und bevorzugt gar nicht vorhanden. Beispiele sind 6-(3-Chlor-benzoyl)- und das 6-(2,6-Dichlor-benzoyl)-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid genannt, ferner das 6-Benzoyl-(6H)-2- bzw. -4-chlor-, 6-(2- bzw. 3-Methylbenzoyl)-(6H)-2- bzw. -4-chlor, 6-(2,4- bzw. 2,6- bzw. 3,4- bzw. 3,5-Dimethylbenzoyl)-(6H)-2- bzw. -4-chlor-, das 6-(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-chlor-, das 6-, 2- bzw. 3-Chlorbenzoyl)-(6H)-2- bzw. -4-chlor- und das 6-(2,6-Dimethoxy-benzoyl)-(6H)-2- bzw. -4-chlor-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-oxid.

Weitere Beispiele von bei Raumtemperatur festen Photoinitiatoren vom Acylphosphinoxid-Typ, die für die vorliegende Erfindung besonders geeignet sind, sind in der EP-A-07086 und in den veröffentlichten DE-A-29 09 994 und DE-A-29 09 992 beschrieben.

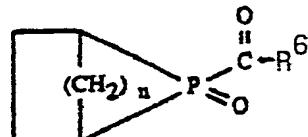
Weitere Beispiele für verwendbare Photoinitiatoren vom Acylphosphinoxid-Typ sind in EP-A-0 413 657 beschrieben. Es handelt sich dabei um

-6-

1 vorwiegend aliphatische und zykoaliphatische Mono- und
 Diacylphosphonoxide. Besonders bevorzugte Beispiele der dort
 beschriebenen, erfindungsgemäß einsetzbaren Photoinitiatoren vom
 5 Acylphosphonoxid-Typ haben die folgenden Formeln



10 V.



VI.

worin R⁶ einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest darstellt, beispielsweise den 2,4,6-Trimethylphenylrest oder den 2,6-Dimethoxyphenylrest.

15 Erfindungsgemäß hat es sich gezeigt, daß der angestrebte Verflüssigungseffekt günstig erzielt werden kann, wenn zwei oder mehrere Photoinitiatoren vom Acylphosphonoxid-Typ gemischt und gegebenenfalls erwärmt werden. Es ist jedoch auch die Mischung mit Photoinitiatoren 20 anderer Typen geeignet.

Bevorzugte weitere Mischungskomponenten sind Initiatoren vom Acetophenon- und Benzophenon-Typ sowie z.B. 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Diethoxyacetophenon, Benzophenon sowie 25 vom Thioxanthon-Typ und vom Ketal-Typ, wie z.B. Benzylidemethylketal. Diese können einzeln oder in Kombination, sowie auch in Kombination mit mehreren Photoinitiatoren vom Acylphosphonoxid-Typ eingesetzt werden.

Bei den vorstehend genannten Diethoxyacetophenon und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on handelt es sich um bei Raumtemperatur flüssige 30 Photoinitiatoren, die als flüssige Komponente eingesetzt werden können. Wenn diese flüssige Komponente im Überschuß vorliegt, ist ein Erwärmen eines Gemischs mit einem oder mehreren festen Photoinitiatoren nicht notwendig, bei einem Überschuß des oder der festen Photoinitiatoren, beispielsweise vom TPO-Typ, ist es günstig, das flüssige Gemisch unter 35 Erwärmen herzustellen.

1

Die erfindungsgemäß bereitgestellten flüssigen Photoinitiatorgemische können leicht in sämtlichen üblichen durch energiereiche Strahlung härtbaren Massen, beispielsweise durch energiereiche Strahlung härtbaren Bindemittelsystemen homogen gelöst werden. Es sind alle durch energiereiche Strahlung härtbaren Massen geeignet, wobei diese sowohl in pigmentierter als auch in unpigmentierter Form eingesetzt werden können.

Bei den härtbaren Massen handelt es sich um übliche durch UV-Strahlung oder energiereiche Strahlung härtbare Massen, wie beispielsweise Überzugsmittel, die dem Fachmann geläufig sind. Sie unterliegen keiner Einschränkung.

Beispiele sind übliche UV-härtbare Massen, z.B. Lacke auf der Basis von Monomeren, Oligomeren, Polymeren, Copolymeren oder Kombinationen davon, mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen, wie beispielsweise Acrylsäure- und Methacrylsäureester; Beispiele hierfür sind Butyl(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantantri(meth)acrylat. Der hier verwendete Ausdruck (Meth)acrylat bedeutet Acrylate und/oder Methacrylate. Beispiele für Oligomere oder Prepolymere sind (Meth)acrylfunktionelle(meth)acrylcopolymere, Epoxidharz(meth)acrylate z.B. Umsetzungsprodukte aus 2 Mol(meth)acrylsäure und handelsüblichen Epoxidharzen, wie z.B. Epicote 828, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, Amin(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane, Silicon(meth)acrylate oder Kombinationen davon. Beispiele für derartige härtbare Produkte sind in folgenden Literaturstellen beschrieben: Epoxyacrylate in EP-A-0 033 896, EP-A-0 049 922 und US-A-4,485,123; Urethanacrylate in EP-A-0 053 749, EP-A-0 209 684 und US-A-4,162,274; Polyesteracrylate in EP-A-0 083 666, EP-A-0 154 924 und US-A-3,968,309, Siliconacrylate in DE-A-38 10 140; DE-A-38 20 294.

Besonders bevorzugt werden durch energiereiche Strahlung härtbare Massen auf der Basis von ungesättigten Polyestern eingesetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen flüssigen Initiatorgemischen versehenen Massen lassen sich durch energiereiche Strahlung, wie sie üblicherweise

-8-

1 zur Härtung solcher Systeme verwendet wird, z. B. UV-Strahlung und
 Elektronenstrahlung, härten.

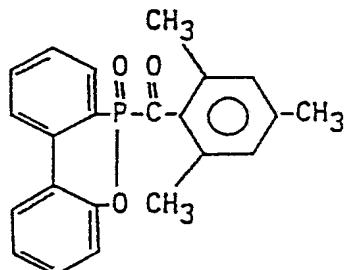
5 Durch die erfindungsgemäßen flüssigen Photoinitiatorgemische härtbare
 Massen sind beispielsweise Dentalmassen, Spachtelmassen, UP-Harzsysteme,
 pigmentierte Systeme, Vergußmassen, Tränkmassen und Überzugsmittel, wie
 durch UV-Licht härtbare Lacke.

10 Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Photoinitiatorgemische eine
 wesentliche Produktionsvereinfachung durch Herabsetzung der
 Herstellungszeiten der zu härtenden Massen ermöglichen. Die flüssigen
 Gemische lassen sich rasch bereiten und können in den zu polymerisierenden
 Massen unproblematisch rasch gelöst werden. Die flüssigen Gemische sind
 häufig dauernd stabil, selbst wenn nach einiger Zeit eine Neigung zur
 Rückristallisation auftreten sollte, können sich die Mischungen durch
 einfaches Erwärmen wieder homogenisieren lassen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

20 Die folgenden Initiatormischungen wurden auf 80°C während 20 bis 30
 Minuten unter Rühren bis zur Verflüssigung erwärmt. Die erhaltenen
 Gemische konnten in flüssiger Form zum Teil bis zu einer Woche bei
 Raumtemperatur gelagert werden.

25 Der in den folgenden Initiatormischungen verwendete Photoinitiator vom
 Acylphosphantyp weist folgende Formel auf



-9-

1	<u>Initiatormischung 1</u>	
	1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon	50,00 (fest)
	Diphenyl-2,4,6-trimethyl-benzoyl-phosphinoxid	50,00 (fest)
5	<u>Initiatormischung 2</u>	
	1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon	50,00 (fest)
	Photoinitiator vom cyclischen Acylphosphantyp	50,00 (fest)
	<u>Initiatormischung 3</u>	
10	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on	50,00 (flüssig)
	Photoinitiator vom cyclischen Acylphosphantyp	50,00 (fest)
	<u>Initiatormischung 4</u>	
	1-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-2-on	50,00 (flüssig)
15	Diphenyl-2,4,6-trimethyl-benzoyl-phosphinoxid	50,00 (fest)
	<u>Initiatormischung 5</u>	
	1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon	33,30 (fest)
	Photoinitiator vom cyclischen Acylphosphantyp	33,30 (fest)
20	Benzildimethylketal	33,40 (fest)
	<u>Initiatormischung 6</u>	
	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-2-on	33,30 (flüssig)
	Diphenyl-2,4,6-trimethyl-benzoyl-phosphinoxid	33,30 (fest)
25	Benzildimethylketal	33,40 (fest)
	<u>Initiatormischung 7</u>	
	1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon	33,30 (fest)
	Photoinitiator vom cyclischen Acylphosphantyp	33,30 (fest)
30	Benzophenon	33,40 (fest)
	<u>Initiatormischung 8</u>	
	Diethoxyacetophenon	50,00 (flüssig)
35	Photoinitiator vom cyclischen Acylphosphantyp	50,00 (fest)

-10-

1 Initiatormischung 9

Diethoxyacetophenon	33,30 (flüssig)
Photoinitiator vom cyclischen Acylphosphantyp	33,30 (fest)
Benzophenon	33,40 (fest)

5

Initiatormischung 10

Photoinitiator vom cyclischen Acylphosphantyp	50,00 (fest)
Diphenyl-2,4,6-trimethyl-benzoyl-phosphinoxid	50,00 (fest)

10 Die folgenden Lackrezepturen wurden jeweils mit den vorstehenden Initiatormischungen 1 bis 10 hergestellt. Die Initiatormischungen wurden den Lackrezepturen in flüssiger Form zugesetzt und konnten ohne Schwierigkeiten aufgelöst werden. Die erhaltenen Lacke konnten durch UV-Strahlen homogen gehärtet werden.

15

Lackrezept 1 - 10

Epoxyacrylat (Reaktionsprodukt von Bisphenol-A-glycidylester mit Acrylsäure)	75,00
- TPGDA	5,00
- DPGDA	10,00
gelbes Pigment	5,00
Initiatormischung 1 - 10	<u>5,00</u>
	100,00

25 Lackrezept 11 - 20

Ungesättigten Polyester (handelsüblich)	60,00
Vinyltoluol	20,00
DPGDA	10,00
HDDA	7,00
Initiatorgemisch 1 - 10	<u>3,00</u>
	100,00

DPGDA = Dipropylenglykoldiacrylat

TPGDA = Tripropylenglykoldiacrylat

35 HDDA = Hexandioldiacrylat

1

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Flüssiges Gemisch aus zwei oder mehreren Photoinitiatoren, von denen mindestens einer ein bei Raumtemperatur fester Photoinitiator vom Acylphosphinoxidtyp ist, der durch Zusatz eines oder mehrerer bei Raumtemperatur fester Photoinitiatoren und Erwärmen und/oder durch Zusatz eines oder mehrerer bei Raumtemperatur flüssiger Photoinitiatoren und gegebenenfalls Erwärmen verflüssigt wurde.
2. Flüssiges Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus zwei, drei oder mehreren bei Raumtemperatur festen Photoinitiatoren besteht.
3. Flüssiges Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem, zwei oder mehreren bei Raumtemperatur festen Photoinitiatoren und mindestens einem bei Raumtemperatur flüssigen Photoinitiator besteht.
4. Flüssiges Gemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zwei Photoinitiatoren im Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 enthält.
5. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Gemisches von Photoinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen bei Raumtemperatur festen Photoinitiator vom Acylphosphinoxidtyp entweder mit mindestens einem bei Raumtemperatur festen Photoinitiator vermischt und anschließend unter Erwärmen homogenisiert, und/oder mit mindestens einem bei Raumtemperatur flüssigen Photoinitiator vermischt und homogenisiert und gegebenenfalls erwärmt.
- 35 6. Verfahren zur Polymerisation von strahlenhärtbaren Massen durch Zusatz von zwei oder mehreren Photoinitiatoren und Härtung durch Zufuhr energiereicher Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man ein

1 flüssiges Gemisch von zwei oder mehreren Photoinitiatoren nach einem
der Ansprüche 1 bis 4 zusetzt.

5 7. Verwendung der flüssigen Gemische von zwei oder mehreren
Photoinitiatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Initiatoren bei
der Photopolymerisation von strahlenhärtbaren Massen.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁵ C08F 2/50; G03F 7/029

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁵ C08F; G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP, A, 0 446 175 (CIBA-GEIGY) 11 September 1991 see page 4, line 36 - page 5, line 39 see page 2, line 13 - line 16	1-7
Y	EP, A, 0 057 474 (BASF) 11 August 1982 (cited in the application) see page 7, line 30 - page 8, line 6 & DE, A, 2 909 994 2 October 1980	1, 3-7
Y	EP, A, 0 269 573 (CIBA-GEIGY) 1 June 1988 see page 2, line 7 - line 18 see page 10, line 35 - line 39	1, 3-7
A	EP, A, 0 304 782 (HOECHST) 1 March 1989 (cited in the application)	1
A	EP, A, 0 413 657 (CIBA-GEIGY) 20 February 1991 (cited in the application)	1

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"B"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 September 1992 (07.09.92)

Date of mailing of the international search report

16 September 1992 (16.09.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201064
SA 60246

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0446175	11-09-91	None		
EP-A-0057474	11-08-82	DE-A- 2909994 CA-A- 1129422 EP-A, B 0007508 US-A- 4298738 US-A- 4710523	02-10-80 10-08-82 06-02-80 03-11-81 01-12-87	
DE-A-2909994	02-10-80	CA-A- 1129422 EP-A, B 0007508 EP-A, B 0057474 US-A- 4298738 US-A- 4710523	10-08-82 06-02-80 11-08-82 03-11-81 01-12-87	
EP-A-0269573	01-06-88	US-A- 4960746 JP-A- 63150303	02-10-90 23-06-88	
EP-A-0304782	01-03-89	DE-A- 3827735 JP-A- 1071889 US-A- 5008426 US-A- 5096935	09-03-89 16-03-89 16-04-91 17-03-92	
EP-A-0413657	20-02-91	JP-A- 3101686	26-04-91	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01064

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C08F2/50; G03F7/029

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.K1. 5	C08F ; G03F

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P, X	EP,A,0 446 175 (CIBA-GEIGY) 11. September 1991 siehe Seite 4, Zeile 36 - Seite 5, Zeile 39 siehe Seite 2, Zeile 13 - Zeile 16 ---	1-7
Y	EP,A,0 057 474 (BASF) 11. August 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 7, Zeile 30 - Seite 8, Zeile 6 & DE,A,2 909 994 2. Oktober 1980 ---	1,3-7
Y	EP,A,0 269 573 (CIBA-GEIGY) 1. Juni 1988 siehe Seite 2, Zeile 7 - Zeile 18 siehe Seite 10, Zeile 35 - Zeile 39 ---	1,3-7
A	EP,A,0 304 782 (HOECHST) 1. März 1989 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	EP,A,0 413 657 (CIBA-GEIGY) 20. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt	1

¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰---

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1 07. SEPTEMBER 1992	16. 09. 92
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevoilmächtigten Bediensteten ANDRIOLLO G.R. 

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201064
SA 60246

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/09/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0446175	11-09-91	Keine		
EP-A-0057474	11-08-82	DE-A- CA-A- EP-A, B US-A- US-A-	2909994 1129422 0007508 4298738 4710523	02-10-80 10-08-82 06-02-80 03-11-81 01-12-87
DE-A-2909994	02-10-80	CA-A- EP-A, B EP-A, B US-A- US-A-	1129422 0007508 0057474 4298738 4710523	10-08-82 06-02-80 11-08-82 03-11-81 01-12-87
EP-A-0269573	01-06-88	US-A- JP-A-	4960746 63150303	02-10-90 23-06-88
EP-A-0304782	01-03-89	DE-A- JP-A- US-A- US-A-	3827735 1071889 5008426 5096935	09-03-89 16-03-89 16-04-91 17-03-92
EP-A-0413657	20-02-91	JP-A-	3101686	26-04-91